

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-203893

(43)Date of publication of application : 04.08.1998

(51)Int.Cl.

C30B 15/10

C03B 20/00

C30B 29/06

(21)Application number : 09-007475

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS SHILICON CORP  
KAGAKU GIJUTSU SHINKO JIGYODAN  
KOMATSU ELECTRON METALS CO LTD  
TOSHIBA CERAMICS CO LTD

(22)Date of filing : 20.01.1997

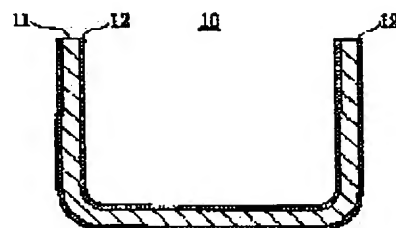
(72)Inventor : ABE HIROSHIGE  
TERAJIMA KAZUTAKA  
MAEDA SUSUMU  
NAKANISHI HIDEO

## (54) HIGHLY STRONG QUARTZ GLASS CRUCIBLE AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a highly strong quartz glass crucible whose outer surface is reinforced with a crystallized glass layer, whose main body is not deformed during the growth of a single crystal silicon for a long time, and which can thereby grow the non-rearranged single crystal silicon, by forming the crystallized glass layer on the outer surface of the crucible main body comprising amorphous quartz glass.

SOLUTION: In this highly strong quartz glass crucible 10, a crystallized glass layer 12 is formed on the whole outer surface of the crucible main body 11. The crystallized glass layer 12 comprises the crystals and the glass, and has a crystallinity of 5-10% and an average thickness of 0.1-10mm. The method for producing the highly strong quartz glass crucible comprises tightly adhering a carbon-made bottomed cylindrical reinforcing member having an outer surface corresponding to the inner surface of the crucible main body 11 comprising amorphous quartz glass to the inner surface of the crucible main body 11, similarly tightly adhering a carbon-made bottomed cylindrical reinforcing member having an inner surface corresponding to the outer surface of the crucible main body 11 to the outer surface of the crucible main body 11 to nip the crucible main body 11 with both the reinforcing members, thermally treating the assembly in an oxygen atmosphere at 1500-1600° C for 1-20hr to soften the inner and outer surfaces of the crucible main body 11, and subsequently crystallize the softened inner and outer surfaces at temperatures below the softening point.



(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公 開 特 許 公 報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平10-203893

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月4日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

C 3 0 B 15/10

C 0 3 B 20/00

C 3 0 B 29/06

識別記号

5 0 2

F I

C 3 0 B 15/10

C 0 3 B 20/00

C 3 0 B 29/06

5 0 2 B

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-7475

(22) 出願日 平成9年(1997) 1月20日

(71) 出願人 000228925

三菱マテリアルシリコン株式会社  
東京都千代田区大手町一丁目5番1号

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団  
埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71) 出願人 000184713

コマツ電子金属株式会社  
神奈川県平塚市四之宮2612番地

(71) 出願人 000221122

東芝セラミックス株式会社  
東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(74) 代理人 弁理士 須田 正義

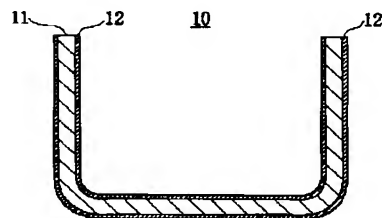
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高強度石英ガラスルツボ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ルツボ外面を結晶化ガラス層により強化して、長時間の育成中にルツボ本体が変形せず、これにより無転位の単結晶シリコンを育成する。

【解決手段】 高強度石英ガラスルツボ10は非品質の石英ガラスからなるルツボ本体11の外面に結晶化ガラス層12が形成される。



10 石英ガラスルツボ  
11 ルツボ本体  
12 結晶化ガラス層

**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 非晶質の石英ガラスからなるルツボ本体(11)の外面に結晶化ガラス層(12)が形成された高強度石英ガラスルツボ。

【請求項 2】 結晶化ガラス層(12)がルツボ本体(11)の外周壁外面に上下方向に間隔をあけて複数形成された請求項 1 記載の高強度石英ガラスルツボ。

【請求項 3】 結晶化ガラス層(12)がルツボ本体(11)の外周壁外面に上下方向に間隔をあけて複数形成された請求項 1 記載の高強度石英ガラスルツボ。

【請求項 4】 非晶質の石英ガラスからなるルツボ本体(11)の外面に酸素雰囲気中で酸水素炎(21)を吹付けて前記外面に結晶化ガラス層を形成する高強度石英ガラスルツボの製造方法。

【請求項 5】 非晶質の石英ガラスからなるルツボ本体(11)をその内面及び外面にカーボン製の補強材(26,27)を当てて補強し、前記補強したルツボ本体(11)を酸素雰囲気中で 1500～1600℃の温度で熱処理して前記ルツボ本体(11)の外面に結晶化ガラス層を形成する高強度石英ガラスルツボの製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、チョクラルスキー法（以下、CZ法という）により単結晶シリコンを育成するために用いられる高強度石英ガラスルツボ及びその製造方法に関するものである。

**【0002】**

【従来の技術】CZ法では、非晶質の石英ガラスルツボの内部でシリコンを融解し、シリコン融液上面に触れた種結晶を静かに回転させながら上方に引上げる。種結晶に触れた融液は種結晶を通して熱を失って、種結晶の上に凝固する際に種結晶の結晶方位に従って析出し、単結晶棒（インゴット）として引上げられる。近年、大口徑のインゴットが製造されるようになると、必然的に育成装置内の部品のサイズが大きくなり、育成中の装置内の温度は高まり、石英ガラスルツボ自体の温度も軟化点近くになる。

**【0003】**

【発明が解決しようとする課題】そのため、従来の非晶質の石英ガラスからなるルツボでは、単結晶育成中に石英ガラスの軟化現象によりルツボが変形し、シリコン融液を適切に保持できなくなることがあった。このため、このルツボで育成した単結晶シリコンは育成中に熱応力に起因する転位、即ち有転位結晶になる比率が高かった。本発明の目的は、ルツボ外周壁を結晶化ガラス層により強化して、長時間の育成中にルツボ本体が変形せず、これにより無転位の単結晶シリコンを育成し得る高強度石英ガラスルツボ及びその製造方法を提供することにある。

**【0004】**

【課題を解決するための手段】請求項 1 に係る発明は、図 1 及び図 2 に示すように、非晶質の石英ガラスからなるルツボ本体 11 の外面に結晶化ガラス層 12 が形成された高強度石英ガラスルツボ 10、20 である。ルツボ本体 11 の外面に結晶化ガラス層 12 を形成することにより、ルツボ本体の温度が非晶質の石英ガラスの軟化点に達しても、結晶化ガラス層 12 がルツボ本体の形態を保ち、変形を防ぐ。結晶化ガラス層の形成される部分は図 1 に示すルツボ本体の外周壁外面に限らず、外周壁外周部分でもよい。この場合、図 2 に示すルツボ本体 11 の外周壁外面に上下方向に間隔をあけて複数形成するばかりでなく、その他の外周壁部分でもよい。また結晶化ガラス層は外周壁に連続せずに斑点状又は外周壁に 1 本の環状又は複数本の環状（横縞状）に形成してもよい。斑点状の場合、ルツボ本体の外周壁 1 cm<sup>2</sup> 当たり 1 個以上斑点状の結晶化ガラス層が形成されることが好ましい。

【0005】請求項 2 に係る発明は、請求項 1 に係る発明であって、図 1 に示すように、結晶化ガラス層 12 がルツボ本体 11 の外周壁外周壁全体に形成された高強度石英ガラスルツボ 10 である。結晶化ガラス層 12 をルツボ本体 11 の外周壁外周壁全体に形成することにより、ルツボ本体が結晶化ガラス層で覆われ、極めて耐熱性のある高強度石英ガラスルツボ 10 となる。

【0006】請求項 3 に係る発明は、請求項 1 に係る発明であって、図 2 に示すように、結晶化ガラス層 12 がルツボ本体 11 の外周壁外周壁に上下方向に間隔をあけて複数形成された高強度石英ガラスルツボ 20 である。ルツボ本体 11 の外周壁外周壁に複数本の縦縞状に結晶化ガラス層を形成することにより、少ない結晶化面積で石英ガラスルツボ 20 を効率良く高熱に対して耐久性を強めることができる。

【0007】請求項 4 に係る発明は、図 3 に示すように、非晶質の石英ガラスからなるルツボ本体 11 の外周壁外周壁に酸素雰囲気中で酸水素炎 21 を吹付けてこの外周壁外周壁に結晶化ガラス層を形成する高強度石英ガラスルツボの製造方法である。直火にてルツボ本体 11 の外周壁外周壁を高熱処理するため、短時間に結晶化ガラス層を形成できる。

【0008】請求項 5 に係る発明は、図 4 に示すように、非晶質の石英ガラスからなるルツボ本体 11 をその内周壁及び外周壁にカーボン製の補強材 26 及び 27 を当てて補強し、この補強したルツボ本体 11 を酸素雰囲気中で 1500～1600℃の温度で熱処理してルツボ本体 11 の外周壁外周壁に結晶化ガラス層を形成する高強度石英ガラスルツボの製造方法である。成形したルツボ本体 11 をその結晶化温度まで高めても、補強材 26 及び 27 で補強されているため、ルツボ本体 11 の形が崩れず、その内周壁及び外周壁に結晶化ガラス層を均一の厚さで形成することができる。

**【0009】**

【発明の実施の形態】次に本発明の実施の形態を図面に

基づいて詳しく説明する。図 1 に示すように、本発明の第 1 実施形態の高強度石英ガラスルツボ 10 は結晶化ガラス層 12 がルツボ本体 11 の外面全体に形成される。また理解を容易にするため、ルツボ本体 11 の厚さは誇張して示している（図 2～図 5 も同じ）。結晶化ガラス層では結晶とガラスが混在し、その結晶化度は 5～100% である。好ましくは 20～100% である。この結晶化ガラス層の平均厚さは 0.1～10mm、好ましくは 2～5mm である。結晶化ガラス層の結晶化度が 5% 未満では、又はその平均厚さが 0.1mm 未満では、ルツボ本体の耐熱性が十分に増大しない。

【0010】第 1 実施形態の高強度石英ガラスルツボの製造方法を図 3 に基づいて説明する。図 3 に示すように、非品質の石英ガラスからなるルツボ本体 11 の内面にこの内面に相応する外面を有するカーボン製の有底筒体の補強材 26 を密着させる。次いでルツボ本体 11 の外面にこの外面に相応する内面を有するカーボン製の有底筒体の補強材 27 を密着させる。両方の補強材 26 及び 27 を図示しないクランプで締付けて、補強材 26 及び 27 でルツボ本体 11 を挟持する。このようにして補強したルツボ本体 11 を酸素雰囲気中で 1500～1600℃ の温度で 1～20 時間熱処理する。これによりルツボ本体の内面及び外面が軟化する。1 時間未満では非品質の石英ガラスの軟化が不十分であり、20 時間を越えたと必要以上に軟化が進み、ルツボ本体の形態の維持が困難になる。熱処理後、軟化点以下にすると、軟化していた両面が結晶化する。補強材 26 及び 27 を外して両面に結晶化ガラス層を有するルツボ本体を純水で洗浄する。

【0011】次に第 2 実施形態の高強度石英ガラスルツボの製造方法を図 4 及び図 5 に基づいて説明する。この結晶化ガラス層の厚さ及び結晶化度は第 1 実施形態と同じである。図 5 に示すように、第 2 実施形態の高強度石英ガラスルツボ 20 は結晶化ガラス層 12 が非品質の石英ガラスからなるルツボ本体 11 の周壁外面に上下方向に間隔をあけて複数形成される。図 4 に示すように、非品質の石英ガラスからなるルツボ本体 11 が回転軸 24 により回転するテーブル 25 上に載せられる。この回転テーブル 25 の側部上方にはテーブル上のルツボ本体 11 の外面に向けて酸水素炎 21 を吹出すノズル 22 が設けられる。このノズル 22 は図示しない駆動装置により昇降するようになっている。非品質の石英ガラスからなるルツボ本体 11 の外面に結晶化ガラス層を縦縞状形成するには、酸素雰囲気中でルツボ本体 11 を固定した後、図示するようにノズル 22 を水平にして酸水素炎 21 の先端がルツボ本体 11 の上端の外面に当るように位置調整する。所定時間酸水素炎 21 を吹付けると、外面の温度は 1500～1600℃ になり、吹付けた外面部分は軟化する。次いでノズル 22 をゆっくりと下降させる。酸水素炎が吹付けられなくなった外面は軟化点より

温度が低くなり結晶化する。ノズル 22 がルツボ本体 11 の下端外面に達したところで回転テーブル 25 を僅かな角度だけ回転し、テーブル 25 が停止した後、ノズル 22 を上昇させる。ノズル 22 がルツボ本体 11 の上端外面に達したところで回転テーブル 25 を僅かな角度だけ回転し、テーブル 25 が停止した後、ノズル 22 を下降させる。以下、同様にこのノズルの昇降とテーブルの回転を交互に行い、ルツボ本体 11 の外面に酸水素炎 21 を吹付ける。その後縦縞状に外面に結晶化ガラス層を有するルツボ本体を純水で洗浄する。

#### 【0012】

【実施例】次に本発明の実施例を比較例とともに説明する。上述した第 1 及び第 2 実施形態の高強度石英ガラスルツボを用いて、また比較のためルツボ本体の外面に結晶化ガラス層を有しない従来の石英ガラスルツボを用いて、それぞれシリコン単結晶を育成した。即ち、同形同大に形成され同一の非品質の石英ガラスから作られた加工済の第 1 及び第 2 実施形態の高強度石英ガラスルツボ（以下、実施例 1 及び実施例 2 という）と、実施例 1、2 と同形同大に形成され同一の非品質の石英ガラスから作られた未加工の従来の石英ガラスルツボ（以下、比較例 1 という）を同一の C Z シリコン単結晶育成装置に設置し、それぞれのルツボ本体に同一の多結晶シリコンを充填し、不活性ガス中で多結晶シリコンを融解した後、種結晶をシリコン融液に浸し、これを引上げ、単結晶インゴットをそれぞれ同一条件で製造した。

【0013】実施例 1、実施例 2 及び比較例 1 の単結晶インゴットの晶癖線の有無から育成した単結晶インゴットが無転位結晶か、有転位結晶かを調べた。育成した総結晶本数に対する無転位結晶本数の百分率を表 1 に示す。

#### 【0014】

【表 1】

	(無転位結晶本数／育成総結晶本数) × 100 (%)
実施例 1	90
“ 2	89
比較例 1	30

【0015】表 1 から明らかなように、比較例 1 の石英ガラスルツボから作られた単結晶インゴットの無転位結晶本数が 30% であったのに対して、実施例 1 及び実施例 2 の比率はそれぞれ 90% 及び 89% を示し、実施例 1 及び実施例 2 の高強度石英ガラスルツボは育成中に極めて変形しにくいことが判った。

#### 【0016】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の方法によりシリコン融液が接する石英ガラスルツボのルツボ本体の

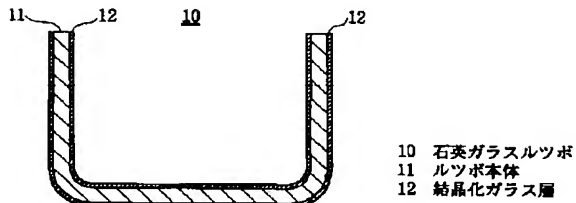
外面に結晶化ガラス層を形成し、この高強度石英ガラスルツボを用いてCZ法により単結晶を製造すると、結晶化ガラス層を有するルツボ本体は従来の非品質の石英ガラスのみからなるルツボ本体よりも熱的に安定であるため、従来のルツボよりも強度が増加する。そのため高温で長時間ルツボは変形せずにシリコン単結晶を育成することができ、その結果、無転位で結晶を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

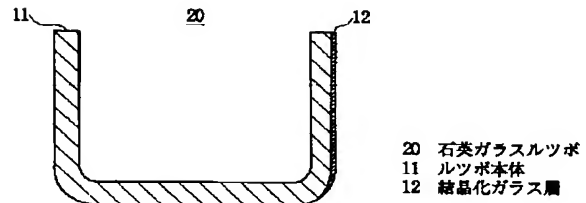
【図 1】本発明の第 1 実施形態の高強度石英ガラスルツボの中央縦断面図。

【図 2】本発明の第 2 実施形態の高強度石英ガラスルツボの中央縦断面図。

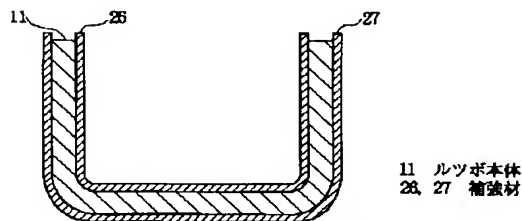
【図 1】



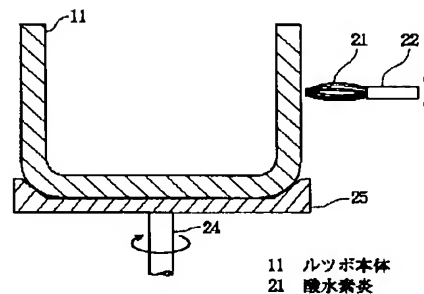
【図 2】



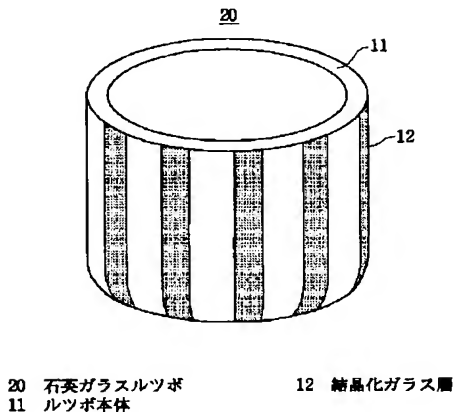
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【図 3】本発明の第 1 実施形態の高強度石英ガラスルツボの製造方法を示す断面図。

【図 4】本発明の第 2 実施形態の高強度石英ガラスルツボの製造方法を示す断面図。

【図 5】本発明の第 2 実施形態の高強度石英ガラスルツボの斜視図。

【符号の説明】

10, 20 高強度石英ガラスルツボ

11 ルツボ本体

12 結晶化ガラス層

21 酸水素炎

26, 27 補強材

## フロントページの続き

(72)発明者 安部 啓成  
東京都千代田区大手町 1 丁目 5 番 1 号 三  
菱マテリアルシリコン株式会社内

(72)発明者 寺嶋 一高  
神奈川県海老名市中野206番地の3

(72)発明者 前田 進  
神奈川県平塚市四之宮2612番地 コマツ電  
子金属株式会社内

(72)発明者 中西 秀夫  
東京都新宿区西新宿 1 丁目26番 2 号 東芝  
セラミックス株式会社内